

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/052825 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C07C 67/08(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003598(22) Date de dépôt international :  
5 décembre 2003 (05.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15348 5 décembre 2002 (05.12.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).(71) Déposant (pour US seulement) : BURTIN, Elie [FR/FR];  
5, rue de Vernon, F-57740 Longeville-les-Saint-Avold  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TRET-  
JAK, Serge [FR/FR]; 80, avenue de la Paix, F-57520  
Rouhling (FR). TEISSIER, Rémy [FR/FR]; 5, impasse  
des Bruyères, F-69340 Francheville (FR).(74) Mandataire : OHRESSER, François; ATOFINA, DRDC  
/ DPI, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris  
La Défense Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

## Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTINUOUS ETHYL LACTATE PREPARATION METHOD

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method of preparing ethyl lactate by means of lactic acid esterification using ethanol in the presence of a catalyst. The inventive method consists in continuously extracting a mixture comprising ethyl lactate, ethanol, water and different heavy products from an esterification reaction medium at partial lactic acid conversion rate and, subsequently, subjecting said mixture to a reduced-pressure flash separation, thereby producing an overhead stream containing a mixture of ethyl lactate, ethanol and water, the lower part of said mixture supplying a fractional distillation column.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle par estérification d'acide lactique au moyen de l'éthanol, en présence d'un catalyseur qui consiste à extraire en continu, du milieu réactionnel d'estérification à un taux de conversion partielle de l'acide lactique, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'eau et divers produits lourds puis à soumettre ce mélange à une séparation flash, sous pression réduite, de laquelle sort un flux de tête comprenant un mélange de lactate d'éthyle, d'éthanol et d'eau lequel mélange alimente, dans sa partie basse, une colonne de distillation fractionnée.

WO 2004/052825 A2

# PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

-----

La présente invention concerne un procédé de préparation de lactate d'éthyle ayant une pureté supérieure à 97 % à partir d'acide lactique ou d'une composition d'acide lactique.

Le lactate d'éthyle peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres solvants, comme agents de nettoyage et de dégraissage en machine et en milieu non aqueux de surfaces solides telles que les pièces métalliques, les céramiques, le verre, les matières plastiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses d'usinage et/ou de leur protection temporaire.

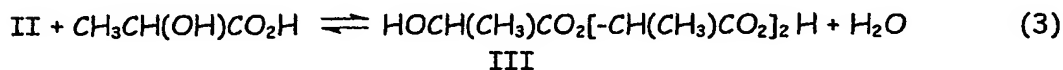
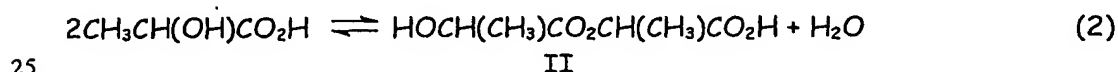
Il peut être également utilisé pour le défluxage des circuits imprimés, opération qui consiste à éliminer le flux de soudure.

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour obtenir le lactate d'éthyle consistent en une réaction d'estérification catalysée le plus souvent par des acides, selon la réaction :

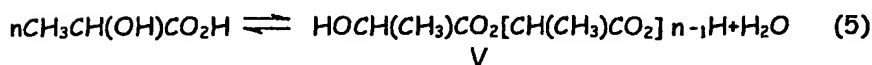
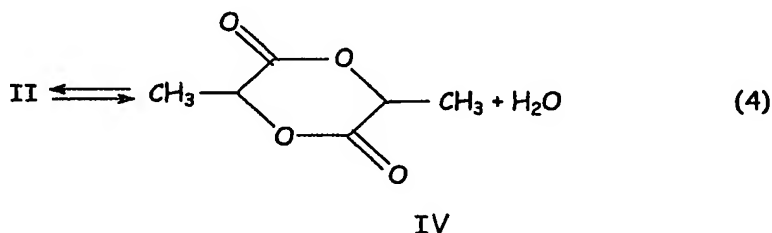


Cependant, la mise en œuvre de cette réaction se trouve compliquée du fait de la présence d'un groupe hydroxyle sur la molécule d'acide lactique.

L'estérification peut donc se faire entre deux molécules d'acide lactique, puis se poursuivre pour donner des oligomères d'acide lactique selon les schémas suivants :



ou



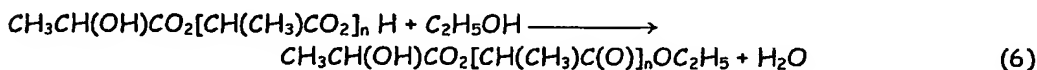
Selon les conditions opératoires généralement utilisées, le lactide (IV) ne se forme pas. Par contre, les oligomères (II), (III) et/ou (V) ont été détectées pour la bonne raison qu'industriellement, on utilise des solutions commerciales d'acide lactique.

5 Par composition d'acide lactique, on entend présentement toute solution aqueuse d'acide lactique, quels que soient son procédé d'obtention et ses caractéristiques, ladite solution ayant une pureté en acide lactique très variable.

Il peut s'agir en particulier de solutions du commerce à 50, 80, 87 ou 90 % de composés organiques, étant entendu que de telles solutions sont en fait  
10 des mélanges d'eau, de monomères, de dimères et d'oligomères supérieurs d'acide lactique.

Donc, pour fabriquer de façon productive le lactate d'éthyle (I), il faut, non seulement, estérifier l'acide lactique monomère mais également dépolycondenser les oligomères d'acide lactique.

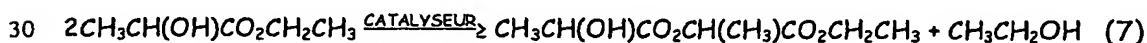
15 Sinon, on obtient, par estérification des oligomères de l'acide lactique, des oligomères du lactate d'éthyle selon la réaction :



20

Aussi, pour minimiser, voire supprimer, la formation des oligomères du lactate d'éthyle, provenant de la réaction (6), il est nécessaire d'utiliser un excès important d'éthanol, et, généralement on utilise un rapport molaire éthanol / acide lactique au moins égal à 2,5.

25 Par ailleurs, il y a lieu de noter que lors de la purification du lactate d'éthyle brut obtenu par estérification de l'acide lactique avec l'éthanol, une réaction de transestérification entre deux molécules de lactate d'éthyle peut se produire selon la réaction :



Cette réaction de transestérification (7) est généralement conduite en présence de catalyseurs basiques, d'orthotitanates d'alkyle ou de complexes à base de zirconium.

35 Ainsi, l'estérification de l'acide lactique en lactate d'éthyle est rendue plus compliquée par :

- la présence d'oligomères de l'acide lactique dans les compositions d'acide lactique de départ qu'il s'agit de dépolycondenser pour obtenir l'acide lactique,
- la compétition entre l'estérification attendue (acide lactique, éthanol) et deux estérifications qui conduisent à la formation de lactate d'éthyle oligomère (une estérification entre l'acide lactique et le lactate d'éthyle, une autre entre l'éthanol et un oligomère de l'acide lactique).

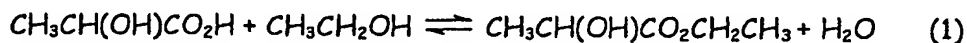
En outre, la demanderesse a constaté qu'il pouvait se former un azéotrope binaire eau - lactate d'éthyle compliquant ainsi l'élimination de l'eau du lactate d'éthyle.

Une solution consisterait donc à produire lors de l'estérification de l'acide lactique par l'éthanol, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau aussi faible que possible pour le soumettre à une purification consistant en une distillation sous pression réduite.

C'est ainsi que la demanderesse a trouvé qu'il était possible d'obtenir un lactate d'éthyle ne contenant quasiment plus d'eau, en extrayant en continu du milieu réactionnel d'estérification à un taux de conversion partielle de l'acide lactique un mélange comprenant du lactate d'éthyle, l'éthanol, de l'eau et des produits lourds constitués par de l'acide lactique non transformé et des oligomères du lactate d'éthyle, en soumettant ce mélange à une séparation flash sous pression réduite de laquelle elle obtenait deux flux :

- en pied, de la séparation flash, un flux comprenant de l'acide lactique et des oligomères, (lequel peut être avantageusement recyclé dans le milieu réactionnel) ;
- en tête, de la séparation flash, un flux comprenant un mélange de lactate d'éthyle, d'éthanol et d'eau ; puis en soumettant ce flux de tête à une distillation fractionnée dans certaines conditions de laquelle elle obtenait un lactate d'éthyle ne contenant quasiment plus d'eau.

La présente invention a donc pour objet un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification d'acide lactique [- ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :



I

qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5 et, de préférence allant de 2,5 à 4,5 en présence d'un catalyseur, à une température allant de 50°C à 90°C et, de

préférence, allant de 80°C à 90°C, à pression atmosphérique ; ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- l'on extrait, en continu, à pression atmosphérique, du milieu réactionnel, à un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 %, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'acide lactique non transformé, de l'éthanol, de l'eau et de faibles quantités de produits lourds ; puis que
- l'on soumet ce mélange à une séparation flash, à une température comprise entre 80°C et 90°C et sous une pression inférieure ou égale à 65 mbar, et que,
- d'une part, l'on soumet le flux de tête comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol et de l'eau, à une distillation fractionnée en continu, à pression atmosphérique, en introduisant ledit flux sur un plateau déterminé d'une colonne de distillation ;
- d'autre part, l'on recycle en continu le flux de pied, constitué essentiellement d'acide lactique non transformé et de produits lourds, au milieu réactionnel d'estérification ;

et que l'on récupère, en tête de la distillation fractionnée un mélange d'éthanol et d'eau, et, en pied de la distillation fractionnée, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau au plus égale à 0,3 %, une teneur en éthanol inférieure à 0,5 % et une pureté supérieure à 94 %.

Selon la présente invention, le mélange est extrait du milieu réactionnel lorsque l'on a atteint un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 % et, de préférence, lorsque ce taux de conversion est compris entre 65 % et 75 %.

Ce mélange peut être extrait du milieu réactionnel agité par simple débordement puis acheminé vers un dispositif de séparation flash.

La réaction est réalisée en présence d'un catalyseur soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel d'estérification.

A titre d'exemple de catalyseurs solubles utilisables selon la présente invention, on citera  $H_2SO_4$  98 %,  $H_3PO_4$ , acide méthanesulfonique.

De préférence, on utilisera  $H_2SO_4$  98 %.

Le catalyseur, selon l'invention est utilisé à des teneurs molaires allant de 0,1 % à 4 % et, de préférence, à des teneurs allant de 0,2 % à 3 % par rapport à l'acide lactique 100 % mis en œuvre.

Selon la présente invention, on peut opérer dans un réacteur agité ou selon une technologie en lit fixe. Dans ce dernier cas, on utilisera des catalyseurs solides tels que les résines échangeuses d'ions du type Amberlyst 15.

Selon la présente invention, le flux de tête sortant de la séparation flash alimente une colonne de distillation fractionnée à un endroit approprié de ladite colonne, se situant préférentiellement dans la partie basse de ladite colonne. Cet endroit sera déterminé par l'homme du métier par le calcul, en tenant compte  
5 notamment du nombre de plateaux théoriques de la colonne, du taux de reflux, du fractionnement désiré. La distillation est réalisée à pression atmosphérique à une température de pied de colonne allant de 152°C à 165°C.

Les têtes de ladite distillation comprennent de l'éthanol en des quantités au plus égales à 85 % (en poids), de l'eau et des traces de lactate d'éthyle. Ce  
10 mélange peut être déshydraté et l'alcool, sous forme d'azéotrope, peut être recyclé dans le milieu réactionnel d'estérification. Le lactate d'éthyle obtenu en pied de la distillation fractionnée à une teneur en eau au plus égale à 0,3 % et peut être soumis à une purification par distillation sous pression réduite (élimination de composés lourds tels que le dimère du lactate d'éthyle et de traces d'acide  
15 lactique).

Le procédé selon la présente invention s'applique tout particulièrement à l'estérification par l'éthanol de l'acide lactique contenu dans des compositions d'acide lactique commerciales telles que définies précédemment.

De préférence, on utilisera des compositions d'acide lactique à 87 % en  
20 poids d'acide lactique.

Le lactate d'éthyle provenant du pied de la distillation fractionnée ne contient quasiment ni eau ni éthanol, ce qui permet d'obtenir, après une purification aisée, un lactate d'éthyle pur.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre dans un  
25 dispositif tel que représenté sur la figure 1.

Ce dispositif comprend :

- un réacteur (1), éventuellement muni d'une agitation, d'une sonde de température, d'alimentations en acide lactique (2), en éthanol (3) et en catalyseur (4) ;
- 30 - une colonne de séparation flash (5) alimentée en phase extraite du réacteur (1) par la conduite d'alimentation (6) ;
- une colonne de distillation fractionnée (7), alimentée en flux de tête de la colonne (5), via la conduite d'alimentation (8) ; munie d'une sortie en tête (9) du mélange éthanol-eau et d'une sortie en pied (10) du lactate d'éthyle ;
- 35 - une alimentation du réacteur en lourds (11) provenant du pied de la colonne de séparation flash (5).

L'exemple qui suit illustre l'invention.

**EXEMPLE :**

Avec le dispositif tel que schématisé sur la figure 1, on effectue l'estérification d'une composition d'acide lactique à 87 % en poids d'acide lactique.

La colonne de distillation (7) a un diamètre de 70cm et est remplie d'un garnissage Sulzer B X 70. Elle possède 35 plateaux théoriques.

**Conduite de l'essai**

On introduit dans le réacteur (1) :

- une composition d'acide lactique à 87 %,
- de l'éthanol absolu,
- 10 - de l'acide sulfurique à 98 %.

Le rapport molaire éthanol/acide lactique est égal à 2,5. L'estérification est réalisée à 80° C sous pression atmosphérique. L'avancement de la réaction est effectué par dosage de l'acide lactique par CPV. Lorsque la conversion dudit acide lactique a atteint 70 %, on extrait en continu du réacteur (1) un mélange

15 comprenant :

- du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'acide lactique et de l'eau.

Ce mélange est soumis à une séparation flash dans la colonne (5) à 85° C sous une pression de 50 m bar. Le flux de la tête comprenant :

- du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'acide lactique et de l'eau.

20 Ce mélange est soumis à une séparation flash dans la colonne (5). Le flux de la tête, comprenant 44 % d'éthanol, 42 % de lactate d'éthyle et 14 % d'eau, est soumis à une distillation fractionnée dans la colonne (7) qui est alimentée par ledit flux de tête au 13<sup>ème</sup> plateau théorique.

On opère à une température de pied de colonne de 155° C. La température

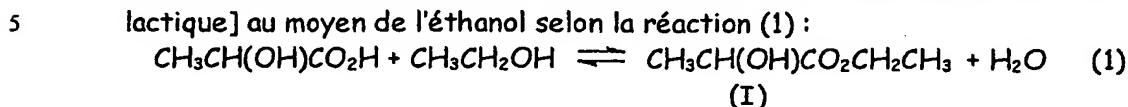
25 de tête est de 77,2°C. Le taux de reflux est fixé à 1,3. On obtient en tête un mélange comprenant (en poids) 76 % d'éthanol et 24 % d'eau et des traces de lactate d'éthyle (< 0,3 %). En pied, sort le lactate d'éthyle avec une pureté supérieure à 94,6 % et contenant moins de 1 % d'eau et moins de 1 % d'éthanol.

Ce lactate d'éthyle brut est soumis à une purification par distillation

30 fractionnée sous pression réduite.

## REVENDICATIONS

1. La présente invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification d'acide lactique [- ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :



10 qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5, en présence d'un catalyseur, à une température allant de 50° C à 90° C et, de préférence allant de 80° C à 90° C, à pression atmosphérique ; ledit procédé étant caractérisé en ce que :

- l'on extrait, en continu, à pression atmosphérique, du milieu réactionnel, à un taux de conversion de l'acide lactique au plus égal à 80 %, un mélange  
15 comprenant du lactate d'éthyle, de l'acide lactique non transformé, de l'éthanol, de l'eau et de faibles quantités de produits lourds ; puis que,
- l'on soumet ce mélange à une séparation flash à une température comprise entre 80° C et 90° C et sous une pression inférieure ou égale à 65 mbar, et que,
- 20 - d'une part, l'on soumet le flux de tête comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol et de l'eau, à une distillation fractionnée en continu, à pression atmosphérique, en introduisant ledit flux sur un plateau déterminé d'une colonne de distillation ;
- d'autre part, l'on recycle en continu le flux de pied, constitué essentiellement  
25 d'acide lactique non transformé et de produits lourds, au milieu réactionnel d'estérification ; et que,
- l'on récupère, en tête de la distillation fractionnée un mélange d'éthanol et d'eau, et, en pied de la distillation fractionnée, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau permettant sa purification ultérieure.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un rapport molaire éthanol/acide lactique allant de 2,5 à 4,5.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le  
35 mélange est extrait en continu du milieu réactionnel lorsque le taux de conversion de l'acide lactique est compris entre 65 % et 75 %.



4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le flux de tête sortant de la séparation flash alimente une colonne de distillation fractionnée en un point situé dans la partie basse de ladite
- 5 colonne.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la distillation fractionnée du flux de tête, issu de la séparation flash, est réalisée à une température de pied de colonne allant de 152° C à 165° C ;
- 10
6. Lactate d'éthyle obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en eau au plus égale à 0,3 %.

1/1

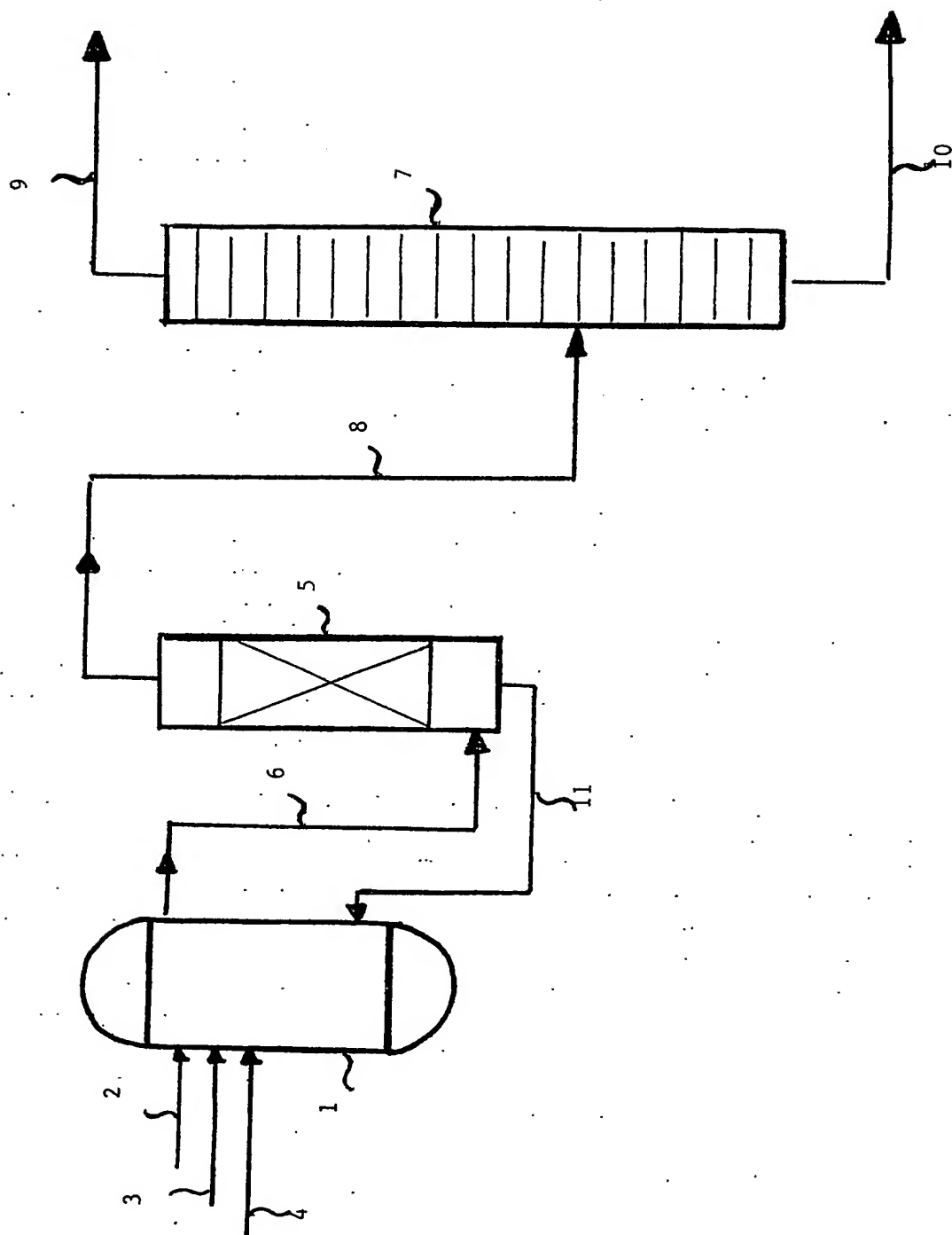


FIGURE 1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/052825 A3(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 67/08, 67/54, 69/68(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003598(22) Date de dépôt international :  
5 décembre 2003 (05.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15348 5 décembre 2002 (05.12.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).(71) Déposant (pour US seulement) : BURTIN, Elie [FR/FR];  
5, rue de Vernon, F-57740 Longeville-les-Saint-Avold  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TRET-  
JAK, Serge [FR/FR]; 80, avenue de la Paix, F-57520  
Rouhling (FR). TEISSIER, Rémy [FR/FR]; 5, impasse  
des Bruyères, F-69340 Francheville (FR).(74) Mandataire : OHRESSER, François; ATOFINA, DRDC  
/ DPI, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris  
La Défense Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 15 juillet 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTINUOUS ETHYL LACTATE PREPARATION METHOD

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method of preparing ethyl lactate by means of lactic acid esterification using ethanol in the presence of a catalyst. The inventive method consists in continuously extracting a mixture comprising ethyl lactate, ethanol, water and different heavy products from an esterification reaction medium at partial lactic acid conversion rate and, subsequently, subjecting said mixture to a reduced-pressure flash separation, thereby producing an overhead stream containing a mixture of ethyl lactate, ethanol and water, the lower part of said mixture supplying a fractional distillation column.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle par estérification d'acide lactique au moyen de l'éthanol, en présence d'un catalyseur qui consiste à extraire en continu, du milieu réactionnel d'estérification à un taux de conversion partielle de l'acide lactique, un mélange comprenant du lactate d'éthyle, de l'éthanol, de l'eau et divers produits lourds puis à soumettre ce mélange à une séparation flash, sous pression réduite, de laquelle sort un flux de tête comprenant un mélange de lactate d'éthyle, d'éthanol et d'eau lequel mélange alimente, dans sa partie basse, une colonne de distillation fractionnée.

WO 2004/052825 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/03598

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C67/54 C07C69/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/31016 A (STALEY MFG CO A E) 2 June 2000 (2000-06-02) page 6, line 11 - line 28 page 8, line 2 - line 3 page 8, line 28 - page 9, line 8 page 11, line 23 - line 30 page 16 - page 17; example 3	1-6
A	DD 206 373 A (FRANKE JOACHIM; GABSCH GUENTHER; THIEME IRMGARD) 25 January 1984 (1984-01-25)	1
X	the whole document	6
A	US 2 406 648 A (WEISBERG SAMUEL M ET AL) 27 August 1946 (1946-08-27)	1
X	column 1, line 1 - line 4 column 1, line 27 - line 30	6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2004

Date of mailing of the international search report

11/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/03598

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0031016	A	02-06-2000	US 6664413 B1	16-12-2003
			AU 1623700 A	13-06-2000
			BR 9916754 A	14-08-2001
			CA 2347689 A1	02-06-2000
			EP 1131278 A1	12-09-2001
			JP 2002530362 T	17-09-2002
			WO 0031016 A1	02-06-2000
DD 206373	A	25-01-1984	DD 206373 A1	25-01-1984
US 2406648	A	27-08-1946	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/03598

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C67/08 C07C67/54 C07C69/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/31016 A (STALEY MFG CO A E) 2 juin 2000 (2000-06-02) page 6, ligne 11 - ligne 28 page 8, ligne 2 - ligne 3 page 8, ligne 28 - page 9, ligne 8 page 11, ligne 23 - ligne 30 page 16 - page 17; exemple 3	1-6
A	DD 206 373 A (FRANKE JOACHIM;GABSCH GUENTHER; THIEME IRMGARD) 25 janvier 1984 (1984-01-25)	1
X	le document en entier	6
A	US 2 406 648 A (WEISBERG SAMUEL M ET AL) 27 août 1946 (1946-08-27)	1
X	colonne 1, ligne 1 - ligne 4 colonne 1, ligne 27 - ligne 30	6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kardinal, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Informations relatives aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/03598

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0031016	A	02-06-2000	US 6664413 B1	16-12-2003
			AU 1623700 A	13-06-2000
			BR 9916754 A	14-08-2001
			CA 2347689 A1	02-06-2000
			EP 1131278 A1	12-09-2001
			JP 2002530362 T	17-09-2002
			WO 0031016 A1	02-06-2000
DD 206373	A	25-01-1984	DD 206373 A1	25-01-1984
US 2406648	A	27-08-1946	AUCUN	